

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許出願
条約に基づいて公開された出願



(51) 国際特許分類7 C08G 59/62, 73/02, B41M 5/00, D21H 19/24		A1	(11) 国際公開番号 WO00/59980 (43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00752			(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 2000年2月10日(10.02.00)			添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平11/90970 1999年3月31日(31.03.99)		JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒114-0002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 長谷川真(HASEGAWA, Makoto)[JP/JP] 熊澤納里子(KUMAZAWA, Noriko)[JP/JP] 〒160-0034 東京都新宿区上落合1-30-6 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo, (JP)			
(74) 代理人 滝田清暉, 外(TAKITA, Seiki et al.) 〒160-0021 東京都新宿区歌舞伎町2-41-12 岡埜ビル7階 Tokyo, (JP)			

(54) Title: ADDITIVE AND INK-JET RECORDING MEDIUM CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称 添加剤及びそれを用いたインクジェット用記録媒体

(57) Abstract

An additive which can improve the water resistance of a water-soluble dye with which an article has been dyed; and an ink-jet recording medium which contains the additive, is excellent in the water resistance and resolution of characters or images recorded thereon, and is suitable for multicolor recording. The additive is obtained by reacting a secondary amine, ammonia, an epihalohydrin, and a crosslinking agent as essential ingredients. The recording medium is obtained by causing the additive to be present on a surface and/or inner part of a base.

本発明は、水性染料によって染色された物における該水性染料の耐水性向上させることのできる添加剤、及び、該添加剤を含有し、記録された文字や画像の耐水性及び解像度に優れ、多色記録に適したインクジェット用記録媒体である。上記添加剤は、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤とを必須成分として、それらを反応させて得られる。また、上記インクジェット用記録媒体は、上記添加剤を基材の表面及び／又は内部に含有させることによって得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

添加剤及びそれを用いたインクジェット用記録媒体

5 技術分野

本発明は、水溶性染料を耐水化させる、カチオン性樹脂を主成分としてなる添加剤、及び、該添加剤を基材の表面及び／又は基材内部に含有させてなるインクジェット用記録媒体に関する。

10 背景技術

インクジェット記録方式は、水系あるいは非水系の溶媒に溶解あるいは分散させた有色染料あるいは有色顔料を、1個またはそれ以上のノズルから独立した微小な液滴として射出させ、記録媒体上に電子制御によって個々の液滴を任意の文字あるいは画像として結像させるものである。

15 この記録方式の記録媒体としては、静電転写方式に用いられる紙や筆記に用いられる紙のような普通紙を使用することが可能であるが、良好な記録画像を得るためにには、記録媒体が次の二つの性能を備えていることが必要である。第一の性能は、インク吸収性が良く、媒体表面に付着したインク滴が速やかに媒体内部に浸透し、速やかに見かけ上乾いた状態となり、記録装置や他の媒体、
20 或いは手などの接触により汚染を生じないというものであり、第二の性能は、インク滴が媒体の内部あるいは表面に必要以上に拡散浸透し、インク滴により記録されるドットが大きくなりすぎたり、歪んだ形状にならないというものである。

一方、インクに用いられる有色成分としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、各種の顔料などが利用されている。通常、水溶性の染料が最も良く使用されているので、インクジェット記録の場合には、一般に記録画像が耐水性に欠けるという非常に大きな問題を抱えている。例えば、インクジェット記録方式で画像を記録した記録物を屋外に掲示した場合には、雨水により染料が溶け出し記録画像が判読不能な状態になることがある。また、

高湿環境下に長時間曝されるような場合においては、滲みを生じ画質を著しく低下させことがある。

そこで、インクジェット記録による記録画像を耐水化するために、例えば特開昭55-150396号公報には、水性染料インクを用いて印字した後に、

5 染料とレーキを形成して耐水化する薬剤を使用する発明が提案されている。

また、あらかじめインクジェット記録媒体のインク受容層にインク耐水化剤として様々な化合物を添加する方法が知られている。例えば特開昭56-59

239号公報にはポリカチオン高分子電解質を、特開昭61-68788号公報にはポリアリルアミンの弱酸塩を、特開昭60-49990にはポリアルキ

10 レンポリアミンジシアジアミドアンモニウムを、特開平1-157884号公報にはキトサンを、特開平6-92011号公報にはカチオン変性コロイダルシリカを、そして特開平6-92012号公報にはジメチルアミンとエピクロルヒドリンの共重合体を、それぞれ予めインク受容層に添加する方法が提唱されている。

15 前記の化合物以外にも、インク耐水化剤としては、例えば、ジアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂、ジェチレントリアミン・ジアンジアミド・アンモニウムクロライド縮合物、(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウムクロライドの重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドの重合物、エチレンイミン重合物、ジアリルアミン重合物、アンモニア・エ

20 ピクロルヒドリン・ジメチルアミン共重合物等のカチオン性樹脂がすでに知られている。

上述した水溶性カチオン性樹脂は、アニオン性である水溶性の直接染料、酸性染料、反応染料等を含有する水性インク中の染料分子とイオン結合によるコンプレックスを作るので、水溶性塗料を耐水化すること及び上記水溶性染料で染色した糸や布などの色落ちを防止することが知られている。しかしながら、これらの水溶性カチオン性樹脂は染料分子とのコンプレックスを作った状態でも水等の媒体が周囲に存在すると、コンプレックスが被染着物から容易に移動するので、見かけ上耐水性の効果が小さく、インクジェット記録用記録媒体に利用しても未だ満足すべき記録品質を得ることができなかつた。

従って本発明の第1の目的は、水溶性染料で染色又は記録された画像等への耐水性付与効果が大きい、カチオン性樹脂を主成分とする添加剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、従来のインクジェット記録媒体の欠点である記録された文字や画像の耐水性不足のみならず、解像度や色調をも向上させ、
5 記録された文字や画像が銀塩写真のように高解像度であると共に、記録された文字や画像の色相とインクに使用されている染料本来の色相との差が小さい、インクジェット記録方式による多色記録に適した被記録用媒体を提供することにある。

10 発明の開示

本発明は、少なくとも、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を反応させて得られるカチオン性樹脂を主成分とする添加剤、及び、基材の表面及び／又は内部に該添加剤を含有してなるインクジェット用記録媒体である。本発明の添加剤は、一部に架橋構造を有するカチオン性樹脂を主成分とするため、周囲に水等の媒体が存在しても、染料分子とのコンプレックスは被染着物から容易には動せず、画像の耐水性を大きく向上させることができる。本発明の添加剤は、水性インクによる画像の耐水性を向上させる効果を有するだけでなく、画像の解像度や色調をも改善することができる。従って、このカチオン性樹脂を主成分とする添加剤を記録媒体の基材表面及び／又は内部に含有させる事により、耐水性に優れると共にドットのにじみが少ない上、染料の発色色相が染料本来のものと同一であって、高解像度で高品質の画像を得ることのできるインクジェット記録用記録媒体とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明のカチオン性樹脂は、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を必須成分とし、それらを反応させて得ることができる。これらの各成分は、単独成分であっても、2種以上の混合物であっても良い。

本発明に用いられる二級アミンとしては、脂肪族二級アミン、芳香族二級アミン、環式二級アミンが挙げられるが、本発明においては特に脂肪族二級アミ

ンが好ましい。脂肪族二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジベンジルアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルラウリルアミン等が挙げられる。これらのジアルキルアミンの中でも特にジメチルアミン、ジ
5 エチルアミン及びエチルメチルアミンが好ましい。

本発明に用いられるアンモニアは、液体アンモニア、アンモニアガス、アンモニア水溶液のいずれであっても良く、また、アンモニア水溶液の濃度には特に制限はない。

本発明に用いられるエピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピ
10 ヨードヒドリン、エピプロモヒドリン等を挙げることができるが、これらの中でも特にエピクロルヒドリンが好ましい。

本発明に用いられる架橋剤としては、アルデヒド基、エポキシ基、イソシア
15 ナート基などの架橋性官能基を2個以上持った化合物を利用することができるが、特にエポキシ基を持った化合物が好ましい。例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、
ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリ
シジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール
ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビ
スフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテ
20 ル、ビスフェノールAポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェ
ノールAポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノ
ールAジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタ
ル酸ジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリ
セロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエ
25 テル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジル
エーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のような多官能
エポキシ化合物が好ましく用いられる。

カチオン性樹脂の合成方法については、特開平10-152544号公報において、アンモニアとアミン類及びエピハロヒドリン類とをどのような反応順

序で反応させても良いということが開示されている。しかしながら、本発明のカチオン性樹脂の合成においては、二級アミン及びアンモニアを予め反応溶媒中で混合した後にエピハロヒドリン類を徐々に滴下し、次いで架橋剤を徐々に滴下する方法を用いる。架橋剤と二級アミンあるいはアンモニアを先に反応させると、反応が不均一となるので、目的とする化合物は得られない。

本発明のカチオン性樹脂の好ましい合成方法としては、二級アミンとアンモニアを常温以下の温度で水或いは有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、2-エトキシエタノール、ジメチルスルホキシド等に溶解し、エピハロヒドリンを滴下した後加熱して30～100℃に昇温し、さらに架橋剤を加えた後10～20時間反応させる方法がある。

二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を反応させて得られる本発明のカチオン性樹脂における各モノマー成分の好ましいモル比（二級アミン：アンモニア：エピハロヒドリン：架橋剤）は、1：0.01～2：0.5～2.5：0.00005～0.05であり、特に好ましくは、1：0.02～1：0.8～2.2：0.0001～0.01である。

エピハロヒドリンを0.5モル未満とした場合には、二級アミン及びアンモニアがエピハロヒドリンと十分に反応することができないので、このようにして得られた化合物を記録媒体に用いても、記録画像の耐水性に優れたインクジェット記録物を得ることは困難である。また、エピハロヒドリンを2.5モルを越える程増やした場合には、得られた樹脂が水に難溶あるいは不溶となるので水系での記録媒体製造には不向きとなり、溶剤系で製造せざるを得なくなる。

また、架橋剤を0.05モルを越える程増やすと、理由は定かではないが、好ましい化合物が得られず、本発明の記録媒体の製造に利用することが困難となる。また、架橋剤を0.00005モル未満に減らした場合には、架橋が不十分となるので良好な画像耐水性を有するインクジェット用記録媒体を製造することができない。

本発明のカチオン性樹脂の平均分子量は、重量平均で10,000～500,000であることが好ましく、特に50,000～250,000であること

が好ましい。重量平均分子量が 500,000 より大きいと染料分子との反応性が低下するため、記録画像の耐水性を向上させることができない。また、重量平均分子量が 10,000 より小さいと染料分子との反応性が高くなりすぎるため、インクと接触したときにインク中の染料分子と急激に反応して沈殿を 5 生じ、この場合には記録媒体のインク吸収性が低下する。

本発明のカチオン性樹脂は、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤が共重合して生成されると考えられるが、本発明者らの検討によても、未だこのカチオン性樹脂の分子構造等については明らかとなっていない。

このカチオン性樹脂の合成終了段階における反応系の状態は、溶液状あるいは 10 コロイド状であり、その pH は 4 ~ 9 である。また、その色は、淡黄色、黄色、黄褐色、赤褐色、あるいは褐色である。

本発明のカチオン性樹脂を主成分とする添加剤（以下単に本発明の添加剤とする）としては、本発明のカチオン性樹脂合成終了時の溶液、あるいはコロイドの状態のものをそのまま使用することができる。勿論、溶媒や未反応モノマーを適宜除去しても良い。また、本発明の添加剤には、本発明の効果を損なわない程度に安定化剤や防腐剤等の薬剤を更に加えることができる。 15

本発明において用いられるインクジェット記録媒体の基材としては、紙が代表的であるが、布、不織布、樹脂シート、フィルム、合成紙、金属板等、インクジェット記録が可能な物の中から適宜選択することができる。

本発明の添加剤を含有するインクジェット記録媒体の製造方法としては、本発明の添加剤を含む含浸液に基材を浸漬して乾燥する方法、本発明の添加剤を含む層を記録媒体の表面に設けるために、塗工液中に本発明の添加剤を含有させ、その塗工液を基材に塗布した後乾燥する方法、或いは、基材が特に紙である場合には、基材の製造工程において本発明の添加剤を、パルプ、その他の材料と共に混合して得られた紙料から抄紙することにより製造する方法等が挙げられ、これらの方法を組み合せることもできる。また、これらの方法は、公知の含浸方法、塗工方法、内添方法を適宜組み合せて実施することができる。 20 25

上記の含浸液や塗工液中には、充填材やバインダーの他、染料、顔料、保水剤、耐水化剤、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性

剤、導電剤など、一般に使用されている添加剤を更に含有させてもよい。

乾燥方法としては、例えば蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ、シリンドードライヤー等の通常の方法が挙げられる。また、乾燥後には、必要に応じて、後加工であるスーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の仕上げ工程によって光沢を付与することが可能である。その他、一般的な加工手段を適宜実施することも可能である。

上記のようにして得られるインクジェット記録媒体は、本発明の添加剤を任意の量含有することができるが、特に $0.1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ の範囲で含有することが好ましい。含有量が 0.1 g/m^2 より少ないと、インク吐出量の多いインクジェット記録装置を用いる場合に画像耐水性が不十分となり、 25 g/m^2 より多いと製造コストが高くなる上、染料本来の色相と記録画像の色相とがずれて画質が低下する傾向となる。

インクジェット記録に用いられる水性インクとしては、通常の如く、着色剤として水溶性の直接染料、酸性染料、塩基染料、反応染料等が使用され、溶媒としては水、低級アルコールおよびそれらのアルキルエーテル等が用いられる。上記低級アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールが好ましく、それらのアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の低級アルキルエーテル等が好ましい。その他のインク添加剤としては、例えば防黴剤、殺菌剤、酸化防止剤、pH調整剤、分散剤、防鏽剤、キレート剤、界面活性剤及び粘度調整剤等が挙げられる。

本発明の添加剤をインクジェット記録媒体用添加剤としてインクジェット記録媒体に使用すると、インク中に含まれる着色成分である染料分子のアニオンと本発明の添加剤とが相互作用し、水溶性染料が水に不溶性あるいは難溶性となる。これによって、記録媒体上に絵や文字として記録された画像が耐水化されるとともに、滲みが少なく高解像度で、色相の変化が小さい優れた画像が得られる。

尚、上記の相互作用の作用機構については明らかでないが、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤の共重合により得られるカチオン性樹脂が網目構造を程良く形成するため、反応後は溶媒和しているが、乾燥した後は水に難溶となり従来のカチオン性樹脂よりも優れた効果を奏するものと考えられる。
5

また、本発明の添加剤は、水溶性染料を用いて染色した糸や布の色落ちを防止することもできるが、これも上記の理由によるものと考えられる。

実施例

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り重量部及び重量%とする。
10

(合成例 1)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン (50%) 202.9 g、24重量%のアンモニア水 17.6 g 及び水 310 g を入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン 238.6 g を滴下した。滴下終了後 70°C にて 15 時間反応させた。次に、ビスフェノール A プロポキシレート (1 プロピレンオキサイド/フェノール) ジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて 0.3 g 加え、90°C で 5 時間反応させて固形分が 45% の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は、約 1.8 万であった。これを添加剤 1 とする。
15
20

(合成例 2)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン (50%) 202.9 g、24重量%のアンモニア水 17.6 g 及び水 310 g を入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン 238.6 g を滴下した。滴下終了後 70°C にて 15 時間反応させた。次に、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを滴下ロートを用いて 0.2 g 加え、90°C で 5 時間反応させて固形分 45% の淡黄色水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより

求めた重量平均分子量は約1.8万であった。これを添加剤2とする。

(合成例3)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン(50%)202.9g、24重量%のアンモニア水17.6g及び水310gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン238.6gを滴下した。滴下終了後70℃にて15時間反応させた。次に、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて0.2g加え、90℃で5時間反応させて固形分45%の淡黄色水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約1.8万であった。これを添加剤3とする。

(合成例4)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン(50%)202.9g、24重量%のアンモニア水17.6g及び水310gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン238.6gを滴下した。滴下終了後70℃にて15時間反応させた。次に、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて0.3g加え、90℃で5時間反応させて固形分45%の淡黄色水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は、約1.8万であった。これを添加剤4とする。

(合成例5)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、エチルメチルアミン(50%)273.9g、25重量%のアンモニア水17.5g及び水314.4gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン238.6gを滴下した。滴下終了後80℃にて15時間反応させた。次に、ビスフェノールAプロポキシレート(1プロピレンオキサイド/フェノール)ジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて1.0g加え、90℃で5時間反応させて固形分45%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約3.0万であった。これを添加剤5とする。

(合成例 6)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン(50%) 150.6 g、20重量%のアンモニア水 35.1 g 及び水 460.1 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン 238.6 gを滴下した。滴下終了後 90℃にて15時間反応させた。次に、ビスフェノールAプロポキシレート(1プロピレンオキサイド/フェノール)ジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて1.0 g加え、90℃で5時間反応させて固形分45%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は、約4.0万であった。これを添加剤6とする。

(合成例 7)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン(50%) 185.7 g、25重量%のアンモニア水 35.1 g 及び水 391.3 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン 238.6 gを滴下した。滴下終了後 70℃にて15時間反応させた。次に、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて1.0 g加え、60℃で7時間反応させて固形分40%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約5.0万であった。これを添加剤7とする。

(合成例 8)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン(50%) 116.1 g、25重量%のアンモニア水 87.7 g 及び水 354.3 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン 238.6 gを滴下した。滴下終了後 80℃にて15時間反応させた。次に、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルを、滴下ロートを用いて2.0 g加え、80℃で8時間反応させて固形分40%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約10.0万であった。これを添加剤8とする。

(比較合成例 1)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン（50%）202.9 g、アンモニア水17.6 g及び水310 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン238.6 gを滴下した。滴下終了後70°Cにて20時間反応させ、固体分45%の淡黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約2万であった。これを添加剤9とする。

（比較合成例2）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジメチルアミン（50%）232.2 g及び水317.4 gを入れ、攪拌して均一に溶解させた後、この混合物に、滴下ロートを用いてエピクロルヒドリン238.6 gを滴下した。滴下終了後80°Cにて15時間反応させ、固体分45%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約4.0万であった。これを添加剤10とする。

（比較合成例3）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、モノアリルアミン塩酸塩（60%）500.0 g及び2,2-アゾビス-（2-アミジノプロパン）ジ塩酸塩1.5 gを加えて70°Cにて15時間反応させ、モノアリルアミン重合体の2,2-アゾビス-（2-アミジノプロパン）架橋物を得た。次に水165.2 gで希釈し固体分45%の黄色液状水溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約1.8万であった。これを添加剤11とする。

（比較合成例4）

攪拌装置、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器中に、ジシアンジアミド（D C D A）700.0 g、ジエチレントリアミン（D E T A）600.0 g、水400.0 g及び塩化アンモニウム（NH₄C1）100 gを入れ、140°Cに加熱し4時間反応させた。反応中にはアンモニアが激しく発生した。アンモニアの発生が収まったところで加熱を止め、水を600 g加え、さらに塩酸を270 g加えて反応物を中和し、固体分47%の黄色液状水

溶液を得た。得られた重合物の高速液体クロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量は約1.0万であった。これを添加剤12とする。

(インクジェット記録媒体への応用例)

・インクジェット記録媒体の基材の作製

5 広葉樹漂白クラフトパルプ(濾水度350mlcsf)からなるパルプスラリー100部に対して、填料としてカオリン12部、ロジンサイズ剤(商品名:サイズパインNT-76;荒川化学社製)0.1部、硫酸アルミニウム0.3部、カチオン化でんぶん0.3部、歩留まり向上剤(商品名:パールフロックFR-C;星光化学工業社製)0.01部を添加して紙料を調製した。得られた紙料からツインワイヤー型の抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量72g/m²の原紙を作製した。

(実施例1)

上記の如くして作製した基材に、合成例1で合成した添加剤1を乾燥固形分で0.8g/m²となるように、サイズプレス装置を用いて、含浸塗工、乾燥し、15 カレンダー処理を行って実施例1のインクジェット記録媒体を作製した。尚、塗工に際しては、水を加えて樹脂の濃度を調整し、基材の付着量を適宜調整した。

(実施例2~8と比較例1~4)

実施例1で使用した添加剤1の代りに合成例2~8で合成した添加剤2~8及び比較合成例1~4で作製した添加剤9~12をそれぞれ用いた他は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を作製した。

(比較例5)

実施例1で使用した添加剤1を塗工する代りに水を塗工した他は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を作製した。

25 (評価)

・透過率測定

上記合成例1~8及び比較合成例1~4により合成した添加剤について、インク(商品名:サイテックス1007、サイテックス社製黒インク;サイテックス1011、サイテックス社製赤インク;サイテックス1012、サイテッ

クス社製青インク；B C I 2 1、キヤノン製カラープリンター用インク）と添加剤の相互作用の度合いを、島津製作所製の自記分光光度計UV 3 1 0 0 P C（測定波長域：300～800 nm、スリット幅：2 nm、サンプリング間隔：0.5 nm）を用いて透過率を測定することにより評価した。0.5%濃度に5調整した添加剤溶液0.5 mlに対してインク5 μlを滴下し、良く攪拌した後一晩静置した。次いで孔径0.2 μmのフィルターで濾過した後、濾液の透過率を測定した。添加剤と染料の相互作用によって得られた物質の不溶性が高い場合には、沈殿となって濾過される。従って、濾液の透過率が高いほど添加剤を含有した記録媒体の画像耐水性が高いと判断することができる。この結果10を表1に示した。

・インクジェット記録適性評価

実施例1～8と比較例1～5により作製したインクジェット記録媒体について、多色インクジェットプリンター（商品名：B J C—4 0 0 J、キヤノン社製）、単色インクジェットプリンティングシステム（商品名：6 4 2 0 J、サ15イテックスジャパン社製）を用いて画像を記録し、下記の方法によって評価した結果を表2に示した。

（画像耐水性）

プリンターで記録した30秒後に20°Cの脱イオン水に30秒間浸し、放置して乾燥した後、滲みの程度を目視で判定した。評価結果の◎は滲みが無く良好、○は滲みが見られるが実用上問題ない範囲で良好、△は滲みがあり実用上問題あり、×は滲みが大きく不良であることを示す。

（解像度）

プリンターで細線を記録し、目視で判定した。評価結果の◎は滲みが少なく線の太りが極めて少ないので良好、○は滲み、線の太りがわずかに見られるが25実用上問題ない範囲で良好、△は滲み、線の太りが有り実用上問題あり、×は滲み、線の太りとも大きく不良であることを示す。

表 1 透過率測定結果

添加剤	モル比 2級アミン/アンモニア /エピクロルヒトリル/架橋剤	透過率				備考
		1007	1011	1012	BCI21 (黒)	
合成例 1 (添加剤 1)	1:0.11:1.14:0.0002	97%	93%	92%	99%	
合成例 2 (添加剤 2)	1:0.11:1.14:0.0003	97%	94%	95%	99%	
合成例 3 (添加剤 3)	1:0.11:1.14:0.0003	96%	93%	95%	98%	
合成例 4 (添加剤 4)	1:0.11:1.14:0.0003	96%	90%	94%	98%	
合成例 5 (添加剤 5)	1:0.11:1.11:0.0007	97%	93%	94%	99%	
合成例 6 (添加剤 6)	1:0.25:1.25:0.0008	95%	90%	94%	99%	
合成例 7 (添加剤 7)	1:0.25:1.25:0.001	95%	90%	93%	98%	
合成例 8 (添加剤 8)	1:1:2:0.003	92%	90%	90%	98%	
比較合成例 1 (添加剤 9)	1:0.11:1.14:0	90%	18%	51%	33%	
比較合成例 2 (添加剤 10)	1:0:1:0	95%	18%	68%	80%	
比較合成例 3 (添加剤 11)	—	80%	20%	40%	20%	* 1
比較合成例 4 (添加剤 12)	—	34%	6%	3%	16%	* 2

* 1 : モノアリルアミン重合体の2-2-アゾビス-(2アミジノプロパン)架橋物

* 2 : モル比 : DCDA : DETA : NH₄Cl = 1 : 0.7 : 0.22

5

表 2 インクジェット記録適性評価

インク	画像耐水性	解像度
実施例 1	◎	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	◎	◎
実施例 4	◎	◎
実施例 5	◎	◎
実施例 6	○	◎
実施例 7	○	◎
実施例 8	○	○
比較例 1	△	○
比較例 2	△	○
比較例 3	×	○
比較例 4	×	△
比較例 5	×	○

本発明によれば、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を必須成分とし、それらを反応させて得られるカチオン性樹脂を主成分とする添加剤を、記録媒体の基材表面及び／又は内部に含有させる事により、耐水性がある上滲みの少ない高解像度のインクジェット記録画像を得ることができる。

5

産業上の利用可能性

本発明の添加剤を利用すれば、インクジェット記録方式による多色記録に適した、染料色相のずれの小さい、高解像度で色再現性を含めた画像再現性に優れた記録媒体が得られる。また、本発明の添加剤は、水溶性染料を用いて染色した糸や布の色落ちを防止することもできる。

10

請求の範囲

1. 少なくとも、二級アミン、アンモニア及びエピハロヒドリン並びに架橋剤を反応させて得られる、カチオン性樹脂を主成分としてなる添加剤。
2. シート状基材の表面及び／又はその内部に、請求項1に記載された添加剤を含有させてなる事を特徴とするインクジェット用記録用媒体。
5
3. インク吸収性に乏しいシート状基材表面にインク吸収層を設けてなる記録媒体であつて、前記インク吸収層に請求項1に記載された添加剤が含有されていることを特徴とする請求項2に記載されたインクジェット用記録媒体。
4. シート状基材が、普通紙、又は、基紙の表面に水性インクによる記録に好適な記録層を有する塗工紙である、請求項2に記載されたインクジェット用記録媒体。
10
5. 普通紙又は塗工紙に、請求項1に記載された添加剤を含有する溶液を含浸させてなることを特徴とする、請求項4に記載されたインクジェット用記録媒体。
15
6. 普通紙、又は、塗工紙の基紙が、請求項1に記載された添加剤を含有するパルプスラリーから抄紙してなる、請求項4に記載されたインクジェット用記録媒体。
7. 普通紙又は塗工紙の基紙が、請求項1に記載された添加剤を含有する、
20 請求項5に記載されたインクジェット用記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-147057, (Senka K.K.), 02 June, 1998 (02.06.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-7
Y	JP, 10-152544, (Nippon PMC K.K.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. No. [0057] (Family: none)	1-7
A	US, 5137773, A (Xerox Corporation), 01 August, 1992 (01.08.92), claim&JP, 6-316146, A, Claims	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2000 (20.04.00)Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00752

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-147057, (センカ株式会社), 2. 6月. 1998 (02. 06. 98), 特許請求の範囲, [0011] ~ [0013] 欄 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, 10-152544, (日本ピー・エム・シー株式会社), 9. 6月. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲, [0057] 欄 (ファミリーなし)	1-7
A	US, 5137773, A (Xerox Corporation), 11. 8月. 1992 (11. 08. 92), claim&JP, 6-316146, A, 特許請求の範囲	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4 J 8016

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 12 October 2000 (12.10.00)	
International application No.: PCT/JP00/00752	Applicant's or agent's file reference: P00-858
International filing date: 10 February 2000 (10.02.00)	Priority date: 31 March 1999 (31.03.99)
Applicant: HASEGAWA, Makoto et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

07 July 2000 (07.07.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra
Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

E P

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P 0 0 - 8 5 8	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP 00/00752	国際出願日 (日.月.年)	10.02.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 日本製紙株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G 59/62, C08G 73/02, B41M 5/00, D21H 19/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G 59/62, C08G 73/02, B41M 5/00, D21H 19/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-147057, (センカ株式会社), 2. 6月. 1998 (02. 06. 98), 特許請求の範囲, [0011] ~ [0013] 欄 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, 10-152544, (日本ピー・エム・シー株式会社), 9. 6月. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲, [0057] 欄 (ファミリーなし)	1-7
A	US, 5137773, A (Xerox Corporation), 11. 8月. 1992 (11. 08. 92), claim & JP, 6-316146, A, 特許請求の範囲	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小林 均

4 J 8016

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

OL
6T

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

REC'D 28 NOV 2000

WIPO PCT

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 P 0 0 - 8 5 8	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP 00/00752	国際出願日 (日.月.年) 10.02.00	優先日 (日.月.年) 31.03.99
国際特許分類 (IPC) Int. C17 C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24		
出願人（氏名又は名称） 日本製紙株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。
<input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>4</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 07.07.00	国際予備審査報告を作成した日 14.11.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3455
	4J 8016

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17）

出願時の国際出願書類

明細書 第 1-2, 4, 6-15 ページ、
明細書 第 ページ、
明細書 第 3, 5, 5/1 ページ、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
30.10.00 付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 1-7 項、
請求の範囲 第 項、
請求の範囲 第 項、
請求の範囲 第 8-10 項、

出願時に提出されたもの
PCT19条の規定に基づき補正されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
30.10.00 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 ページ/図、
図面 第 ページ/図、
図面 第 ページ/図、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 ページ、
明細書の配列表の部分 第 ページ、
明細書の配列表の部分 第 ページ、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語

PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語

国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 ページ

請求の範囲 第 項

図面 図面の第 ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。（PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-10

有

請求の範囲

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1-10

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-10

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

樹脂の耐水性等を改善する目的で、架橋剤により樹脂を架橋することは常套手段であり、この常套手段を、国際調査報告で引用された文献1 [JP, 10-147057, (センカ株式会社), 2. 6月. 1998 (02. 06. 98)], 特許請求の範囲, [0009] ~ [0013] 欄, [0022] ~ [0026] 欄 (ファミリーなし)]、文献2 [JP, 10-152544, (日本ピー・エム・シー株式会社), 9. 6月. 1998 (09. 06. 98)], 特許請求の範囲, [0057] 欄, [0074] ~ [0076] 欄 (ファミリーなし)]に記載された発明に適用することに困難性があるとはいえない。

したがって、請求の範囲 1-10 は進歩性を有しない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

従って本発明の第1の目的は、水溶性染料で染色又は記録された画像等への耐水性付与効果が大きい、カチオン性樹脂を主成分とする添加剤を提供することにある。本発明の第2の目的は、従来のインクジェット記録媒体の欠点である記録された文字や画像の耐水性不足のみならず、解像度や色調をも向上させ、
5 記録された文字や画像が銀塩写真のように高解像度であると共に、記録された文字や画像の色相とインクに使用されている染料本来の色相との差が小さい、インクジェット記録方式による多色記録に適した被記録用媒体を提供することにある。

10 発明の開示

本発明は、少なくとも、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を反応させて得られるカチオン性樹脂を主成分とする添加剤、及び、基材の表面及び／又は内部に該添加剤を含有してなるインクジェット用記録媒体である。本発明の添加剤は、一部に架橋構造を有するカチオン性樹脂を主成分とするため、周囲に水等の媒体が存在しても、染料分子とのコンプレックスは被染着物から容易には動かず、画像の耐水性を大きく向上させることができる。本発明の添加剤は、水性インクによる画像の耐水性を向上させる効果を有するだけでなく、画像の解像度や色調をも改善することができる。従って、このカチオン性樹脂を主成分とする添加剤を記録媒体の基材表面及び／又は内部に含有させる事により、耐水性に優れると共にドットのにじみが少ない上、染料の発色色相が染料本来のものと同一であって、高解像度で高品質の画像を得ることのできるインクジェット記録用記録媒体とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明のカチオン性樹脂は、二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を必須成分とし、それらを反応させて得ることができる。これらの各成分は、単独成分であっても、2種以上の混合物であっても良い。

本発明に用いられる二級アミンとしては、脂肪族二級アミン、芳香族二級アミン、環式二級アミンが挙げられるが、本発明においては特に脂肪族二級アミ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

序で反応させても良いということが開示されている。しかしながら、本発明のカチオン性樹脂の合成においては、二級アミン及びアンモニアを予め反応溶媒中で混合した後にエピハロヒドリン類を徐々に滴下し、次いで架橋剤を徐々に滴下する方法を用いる。架橋剤と二級アミンあるいはアンモニアを先に反応させると、反応が不均一となるので、目的とする化合物は得られない。

本発明のカチオン性樹脂の好ましい合成方法としては、二級アミンとアンモニアを常温以下の温度で水或いは有機溶媒、例えはメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、2-エトキシエタノール、ジメチルスルホキシド等に溶解し、エピハロヒドリンを滴下した後加熱して30～100℃に昇温し、さらに架橋剤を加えた後10～20時間反応させる方法がある。

二級アミン、アンモニア、エピハロヒドリン及び架橋剤を反応させて得られる本発明のカチオン性樹脂における各モノマー成分の好ましいモル比（二級アミン：アンモニア：エピハロヒドリン：架橋剤）は、1：（0.01～2）：（0.5～2.5）：（0.00005～0.05）であり、特に好ましくは、1：（0.02～1）：（0.8～2.2）：（0.0001～0.01）である。

エピハロヒドリンを0.5モル未満とした場合には、二級アミン及びアンモニアがエピハロヒドリンと十分に反応することができないので、このようにして得られた化合物を記録媒体に用いても、記録画像の耐水性に優れたインクジェット記録物を得ることは困難である。また、エピハロヒドリンを2.5モルを越える程増やした場合には、得られた樹脂が水に難溶あるいは不溶となるので水系での記録媒体製造には不向きとなり、溶剤系で製造せざるを得なくなる。

また、架橋剤を0.05モルを越える程増やすと、理由は定かではないが、好ましい化合物が得られず、本発明の記録媒体の製造に利用することが困難となる。また、架橋剤を0.00005モル未満に減らした場合には、架橋が不十分となるので良好な画像耐水性を有するインクジェット用記録媒体を製造することができない。

本発明のカチオン性樹脂の平均分子量は、重量平均で10,000～500,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/1

000であることが好ましく、特に50,000～250,000であること

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. 少なくとも、二級アミン、アンモニア及びエピハロヒドリン並びに架橋剤を反応させて得られる、カチオン性樹脂を主成分としてなる添加剤。
2. シート状基材の表面及び／又はその内部に、請求項1に記載された添加剤を含有させてなる事を特徴とするインクジェット用記録用媒体。
5
3. インク吸収性に乏しいシート状基材表面にインク吸収層を設けてなる記録媒体であって、前記インク吸収層に請求項1に記載された添加剤が含有されていることを特徴とする請求項2に記載されたインクジェット用記録媒体。
4. シート状基材が、普通紙、又は、基紙の表面に水性インクによる記録に好適な記録層を有する塗工紙である、請求項2に記載されたインクジェット用記録媒体。
10
5. 普通紙又は塗工紙に、請求項1に記載された添加剤を含有する溶液を含浸させてなることを特徴とする、請求項4に記載されたインクジェット用記
15 録媒体。
6. 普通紙、又は、塗工紙の基紙が、請求項1に記載された添加剤を含有するパルプスラリーから抄紙してなる、請求項4に記載されたインクジェット用記録媒体。
7. 普通紙又は塗工紙の基紙が、請求項1に記載された添加剤を含有する、
20 請求項5に記載されたインクジェット用記録媒体。
8. (追加)得られたカチオン性樹脂の分子量が重量平均で10,000～500,
000である、請求項1に記載された添加剤。
25
9. (追加)カチオン性樹脂合成時の二級アミン：アンモニア：エピハロヒドリン：架橋剤の比が1：(0.01～2)：(0.5～2.5)：(0.00005～0.05)である、請求項1に記載された添加剤。
10 (追加)二級アミン及びアンモニアを予め反応溶媒中で混合した後にエピハロヒドリンを徐々に滴下し、次いで架橋剤を徐々に滴下することを特徴とする、耐水性カチオン性樹脂の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P00-858	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/00752	International filing date (day/month/year) 10 February 2000 (10.02.00)	Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 59/62, 73/02, B41M 5/00, D21H 19/24		
Applicant NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 July 2000 (07.07.00)	Date of completion of this report 14 November 2000 (14.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00752

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages 1-2,4,6-15, as originally filed

pages , filed with the demand

pages 3,5,5/1, filed with the letter of 30 October 2000 (30.10.2000)

 the claims:

pages 1-7, as originally filed

pages , as amended (together with any statement under Article 19

pages , filed with the demand

pages 8-10, filed with the letter of 30 October 2000 (30.10.2000)

 the drawings:

pages , as originally filed

pages , filed with the demand

pages , filed with the letter of

 the sequence listing part of the description:

pages , as originally filed

pages , filed with the demand

pages , filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages the claims, Nos. the drawings, sheets/fig 5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00752

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

It is a commonly used means to crosslink a resin using a crosslinking agent in order to improve things like the water resistance of the resin. It is considered that it would not be difficult to apply this commonly used means to the inventions disclosed in document 1 [JP, 10-147057, A (Senka K.K.), 2 June, 1998 (02.06.98); the claims; [0009]-[0013], [0022]-[0026]; (Family: none)] and document 2 [JP, 10-152544, A (Nippon PMC K.K.), 9 June, 1998 (09.06.98); the claims; [0057], [0074]-[0076]; (Family: none)], both of which were cited in the ISR.

The subject matter of claims 1-10 is thus considered not to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AMENDMENT

(Amendment according to Article 11)

To: The President, Patent Office

1. International Application PCT/JP00/00

2. Applicant (Representative) :

Name (Title): NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.

Address: 4-1, Ohji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002

Nationality: Japanese

Address: Japan

3. Agent (Representative) :

Name: (8763) Patent Attorney TAKITA Seiki

Address: 7F, Okano Bldg., 41-12, Kabukicho 2-chome,
Shinjuku-ku, Tokyo, 160-0021 JAPAN

4. Object of amendment: Specification and Claims

5. Details amendment:

(1) Line 16, page 3 of specification: " can not make to move"
is changed to "not moving".

(2) Lines 14-16 , page 5 of specification:

"1 : 0.01 - 2 : 0.5 - 2.5 : 0.00005 - 0.05 but more preferably
1 : 0.02 - 1 : 0.8 - 2.2 : 0.0001 - 0.01" is changed to

"1 : (0.01 - 2) : (0.5 - 2.5) : (0.00005 - 0.05) but more
preferably 1 : (0.02 - 1) : (0.8 - 2.2) : (0.0001 - 0.01) " .

(3) The following is added to Claims 8-10.

8. The additive as defined in Claim 1, wherein the weight average

THIS PAGE BLANK (USPTO)

molecular weight of the cationic resin obtained is 10,000-500,000.

9. The additive as defined in Claim 1, wherein the ratio of secondary amine : ammonia: epihalohydrin : crosslinking agent is 1:(0.01-2):(0.5-2.5):(0.00005-0.05).

10. A method of manufacturing the water-resistant cationic resin, wherein a secondary amine and ammonia are first mixed in a reaction solvent, an epihalohydrin is gradually dripped in, and a crosslinking agent is then gradually dripped in.

6. Contents of appended documents

- (1) Specification, page 3 1 page
- (2) Specification, page 5 1 page
- (3) Claims 2 pages

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/62, C08G73/02, B41M5/00, D21H19/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-147057, (Senka K.K.), 02 June, 1998 (02.06.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-7
Y	JP, 10-152544, (Nippon PMC K.K.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. No. [0057] (Family: none)	1-7
A	US, 5137773, A (Xerox Corporation), 01 August, 1992 (01.08.92), claim&JP,6-316146,A,Claims	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2000 (20.04.00)Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Y	US 3 954 680 A (JANSMA ROGER H) 4 May 1976 (1976-05-04) * the whole document * ----	1-10	C08G59/62 C08G73/02 B41M5/00 D21H19/24
Y	US 5 882 755 A (IGARASHI KOJI ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) * the whole document * ----	1-10	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 355 (C-388), 29 November 1986 (1986-11-29) & JP 61 152731 A (DICK HERCULES KK), 11 July 1986 (1986-07-11) * abstract * -----	1-10	
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
3	Place of search	Date of completion of the search	Examiner
	MUNICH	27 January 2003	Spyropoulou, E
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 00 90 2911

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

27-01-2003

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3954680	A	04-05-1976	NONE			
US 5882755	A	16-03-1999	JP DE DE EP	7290818 A 69517839 D1 69517839 T2 0673779 A1		07-11-1995 17-08-2000 22-02-2001 27-09-1995
JP 61152731	A	11-07-1986	JP JP	1775058 C 4060488 B		28-07-1993 28-09-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)